

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Guenaelle MARTIN et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: COMPOSITION CONTAINING RETINOL AND A COMPOUND CAPABLE OF SCREENING OUT UVA RADIATION

jc972 U.S. PTO
09/978027
10/17/01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
FRANCE	0013285	OCTOBER/17/2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor, Ph.D.
Registration No. 36,379



22850





1c872 U.S. PTO
09/978027
10/17/01

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **24 SEP. 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 17 OCT 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0013285 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 17 OCT. 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL - D.P.I. Emmanuelle RENARD 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA00282/ER			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition, notamment cosmétique, renfermant du rétinol et un composé capable de filtrer le rayonnement UVA			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		14, rue Royale	
Rue			
Code postal et ville		75008 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 17 OCT 2006 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0013285 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réception à l'INPI DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA00282/ER	
6 MANDATAIRE			
Nom		RENARD	
Prénom		Emmanuelle	
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6, rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.76.06	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Emmanuelle RENARD		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS


26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA00282/ER	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		00.13285	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition, notamment cosmétique, renfermant du rétinol et un composé capable de filtrer le rayonnement UVA			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'OREAL 14, rue Royale 75008 PARIS FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MARTIN	
Prénoms		Guénaëlle	
Adresse	Rue	19, rue Poliveau	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TOUZAN	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	116, rue de Reuilly	
	Code postal et ville	75012	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 17/10/2000			
Emmanuelle RENARD			

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques, en particulier des compositions destinées au soin de la peau et comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, du rétinol et un composé capable de filtrer le rayonnement UVA.

5

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques à base de rétinoïdes ont connu un important développement au cours de ces dernières années, en particulier pour le traitement de l'acné et des imperfections cutanées, en raison de leur pouvoir kératolytique, et pour la prévention et le traitement de certains signes du vieillissement cutané intrinsèque ou photo-induit, tels que la formation de rides et la perte de fermeté et d'élasticité de la peau.

10

Parmi les dérivés de la famille des rétinoïdes, le rétinol, également connu sous le nom de vitamine A, présente un intérêt tout particulier. En effet, le rétinol est un constituant endogène naturel de l'organisme humain qui est bien toléré en application sur la peau jusqu'à des taux beaucoup plus élevés que l'acide rétinoïque.

15

Toutefois, lorsqu'il est introduit dans une composition cosmétique ou dermatologique destinée à une application topique, le rétinol se dégrade rapidement, sous l'effet de la lumière, de l'oxygène, des ions métalliques, des agents oxydants, de l'eau ou en particulier sous l'effet d'une élévation de température. La dégradation thermique du rétinol a fait l'objet d'une étude publiée dans J. Soc. Cosm. Chem. 46, 191 - 198 (July-August 1995).

20

La Demanderesse a par ailleurs noté que l'introduction de certains filtres UVA dans des compositions cosmétiques comprenant du rétinol occasionnait une dégradation du rétinol dans le temps, sans que les raisons de cette dégradation puissent être clairement identifiées.

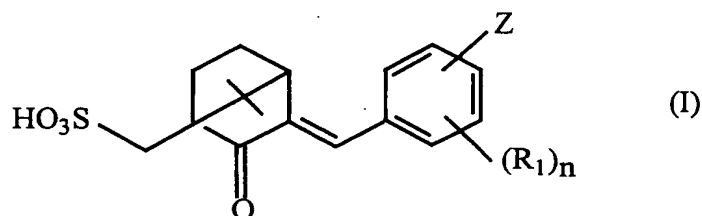
25

Cela est particulièrement fâcheux s'agissant de compositions destinées à la prévention ou au traitement des signes cutanés du photo-vieillissement, dans la mesure où il est souvent intéressant de cumuler, dans ces compositions, les effets biologiques du rétinol, notamment sur la synthèse de collagène, aux effets des filtres solaires absorbant le rayonnement UVA. Ces filtres permettent en effet d'aider les cellules à se défendre contre l'excès de radicaux libres photo-induits et de prévenir la dégradation des fibres de collagène due aux UVA. Ils ont donc des effets anti-âge complémentaires de ceux du rétinol.

30

On comprend donc l'importance qui existe à disposer de compositions, notamment cosmétiques, renfermant à la fois du rétinol et un filtre UV, en particulier un filtre UVA, dans lesquelles le rétinol ne se trouve pas dégradé par le filtre.

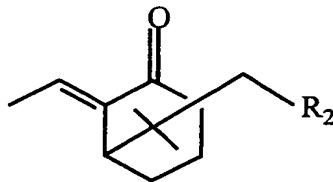
- 5 Or, la Demanderesse a découvert avec étonnement qu'une famille donnée de filtres UVA pouvait être introduite dans des compositions renfermant du rétinol sans entraîner de dégradation de celui-ci. Ces compositions cosmétiques et/ou dermatologiques peuvent ainsi être stockées pendant plusieurs mois, sans voir se dégrader leur efficacité.
- 10 L'invention a donc pour objet une composition renfermant, dans un milieu physiologiquement acceptable, du rétinol, et un composé capable de filtrer le rayonnement UVA, caractérisée en ce que ledit composé répond à la formule (I) :



15

dans laquelle :

- Z désigne un groupement de formule :



20

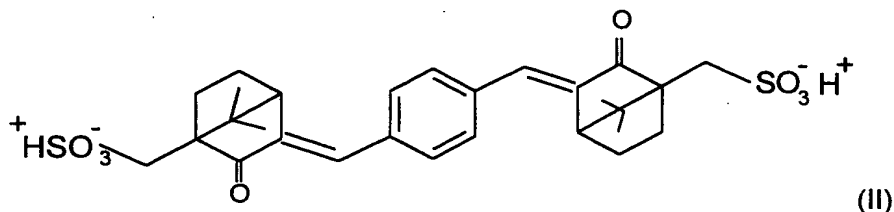
- R_2 désignant -H ou $-SO_3H$;

- n désigne 0 ou un nombre entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4 ;
- R1 représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- les deux radicaux méthylidène camphre se trouvant sur le noyau phényle en position méta ou para l'un par rapport à l'autre.

Eventuellement, la fonction acide sulfonique du composé de formule (I) peut être entièrement ou partiellement neutralisée par un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammoniaque, ou une base organique.

Les composés de formule (I) ci-dessus sont respectivement décrits dans le brevet US-4,585,597 et les demandes de brevets FR 2236515, 2282426, 2645148, 2430938 et 2592380.

Un composé de formule (I) particulièrement préféré est l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidénecampho 10-sulfonique)] de formule (II) :



En variante, on peut utiliser dans la présente invention l'un de ses sels de métal alcalin ou alcalino-terreux, d'ammonium ou avec une base organique.

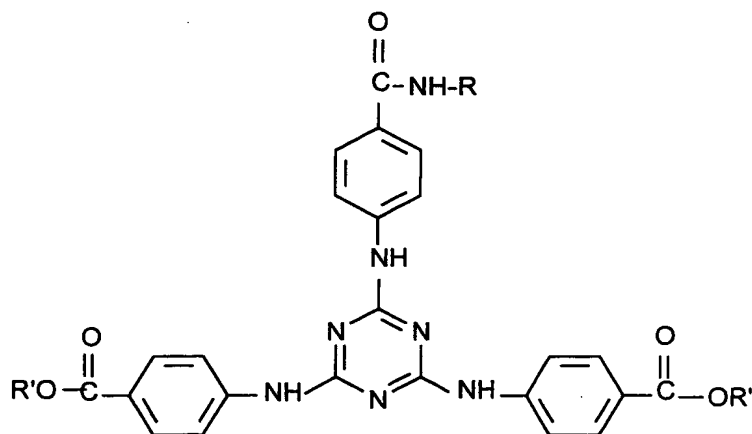
Il s'agit d'un filtre solaire capable d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'onde comprise entre 280 et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm, en particulier aux alentours de 345 nm.

Ce composé a également la propriété, lorsqu'il comporte au moins une fonction acide sulfonique au moins partiellement non neutralisée, de lutter contre le vieillissement intrinsèque de la peau, comme indiqué dans la demande EP-0 671 160.

- Pour une meilleure protection vis-à-vis des UV, la composition selon l'invention peut, en plus du filtre UVA de formule (I) précité, renfermer au moins un composé capable de filtrer le rayonnement UVB et/ou au moins un autre composé capable de filtrer le rayonnement UVA
- 5 et/ou au moins un pigment inorganique éventuellement enrobé.

Comme composé capable de filtrer le rayonnement UVB, on peut notamment citer :

- (1) les dérivés de l'acide salicylique, en particulier le salicylate d'homomenthyle et le salicylate d'octyle ;
- 10 (2) les dérivés de l'acide cinnamique, en particulier le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, disponible auprès de la société GIVAUDAN sous la dénomination commerciale Parsol MCX ;
- (3) les dérivés de β,β' -diphénylacrylate liquides, en particulier l' α -cyano- α,β' diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, ou octocrylène, disponible auprès de la société BASF sous la dénomination commerciale UVINUL N539 ;
- 15 (4) les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ;
- (5) le 4-méthyl benzylidène camphre disponible auprès de la société MERCK, sous la dénomination commerciale EUSOLEX 6300 ;
- (6) l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique vendu sous la dénomination commerciale « EUSOLEX 232 » par la société MERCK
- 20 (7) les dérivés de 1,3,5-triazine, en particulier :
 - la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine, disponible auprès de la société BASF sous la dénomination commerciale UVINUL T150, et
 - le composé répondant à la formule suivante :



dans laquelle R' désigne un radical éthyl-2 hexyle et R désigne un radical tert- butyle, disponible auprès de la société SIGMA 3V sous la dénomination commerciale UVASORB HEB ;

(8) leurs mélanges.

5

Comme autre composé capable de filtrer le rayonnement UVA, on peut notamment citer :

(1) les dérivés de benzophénone, par exemple :

- la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1) ;
 - la 2,2',4,4'-tétra-hydroxybenzophénone (benzophénone-2) ;
 - 10 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-3), disponible auprès de la société BASF sous la dénomination commerciale UVINUL M40 ;
 - l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone-5-sulfonique (benzophénone-4) ainsi que sa forme sulfonate (benzophénone-5), disponible auprès de la société BASF sous la dénomination commerciale UVINUL MS40 ;
 - 15 - la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone (benzophénone-6) ;
 - la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-7) ;
 - la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-8) ;
 - le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone-5,5'-disulfonique (benzophénone-9) ;
 - 20 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthyl-benzophénone (benzophénone-10) ;
 - la benzophénone-11 ;
 - la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12),
- les benzophénones 3 et 5 étant préférées ;

(2) les dérivés de triazine, et en particulier la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine disponible auprès de la société CIBA GEIGY sous la dénomination commerciale TINOSORB S et le 2,2'-méthylènebis-[6-(2H benzotriazol-2-yl)4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] disponible auprès de la société CIBA GEIGY sous la dénomination commerciale TINOSORB M ;

(3) leurs mélanges.

30

Par "pigments inorganiques éventuellement enrobés", on entend notamment les nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou

anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et
5 EP-A-0518773.

La composition selon l'invention est de préférence destinée à un usage cosmétique ou dermatologique, avantageusement cosmétique. Elle est destinée à une application topique et contient donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible
10 avec la peau.

La composition selon l'invention comprend en général une quantité de rétinol efficace pour obtenir l'effet recherché, par exemple comprise entre 0,01 et 0,2% en poids, et de préférence comprise entre 0,01 et 0,15 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Elle
15 renferme en outre une quantité de filtre UVA de formule (I) suffisante pour lui conférer le Facteur de Protection Solaire voulu, par exemple de 0,5 à 5% en poids, et de préférence de 0,7 à 3% en poids, de filtre UVA de formule (I), par rapport au poids total de la composition.

Cette composition peut se présenter sous toutes les formes galéniques normalement
20 utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique, et elle peut être notamment sous forme d'une solution aqueuse éventuellement gélifiée, d'une dispersion du type lotion éventuellement biphasée, d'une émulsion obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), d'une émulsion triple (E/H/E ou H/E/H) ou d'une dispersion vésiculaire de type ionique et/ou non ionique. Ces compositions sont
25 préparées selon les méthodes usuelles. De préférence, la composition selon l'invention est sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau.

Cette composition peut être plus ou moins fluide et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse. Elle
30 peut éventuellement être appliquée sur la peau sous forme d'aérosol. Elle peut également se présenter sous forme solide, en particulier sous forme de stick pour les lèvres. Elle peut être utilisée comme produit de soin et/ou comme produit de maquillage pour la peau.

De façon connue, la composition de l'invention peut contenir également les adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les actifs hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les solvants, les parfums, les charges, les pigments, les absorbeurs d'odeur et les matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20% du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse, dans les vésicules lipidiques et/ou dans les nanoparticules. En tout état de cause, ces adjuvants, ainsi que leurs proportions, seront choisis de manière à ne pas nuire aux propriétés recherchées de l'association selon l'invention.

Lorsque la composition de l'invention est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les huiles, les émulsionnants et les coémulsionnants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine considéré. L'émulsionnant et le coémulsionnant sont présents, dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles minérales (huile de vaseline), les huiles d'origine végétale (huile d'avocat, huile de soja), les huiles d'origine animale (lanoline), les huiles de synthèse (perhydrosqualène), les huiles siliconées (cyclométhicone) et les huiles fluorées (perfluoropolyéthers). On peut aussi utiliser comme matières grasses des alcools gras (alcool cétylique), des acides gras, des cires (cire de carnauba, ozokérite).

Comme émulsionnants et coémulsionnants utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-100, et les esters d'acide gras et de glycérine tels que le stéarate de glycéryle.

Comme gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyles (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles, et, comme

gélifiants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées comme les bentones, les sels métalliques d'acides gras, la silice hydrophobe et les polyéthylènes.

La présente invention concerne également les utilisations cosmétiques de la composition
5 décrite précédemment, notamment pour prévenir ou traiter les signes du vieillissement cutané intrinsèque ou photo-induit.

L'invention sera mieux comprise, et ses avantages ressortiront mieux, à la lumière des
exemples suivants, qui sont donnés à titre illustratif, et sans limitation.

10

EXEMPLES

Exemple 1 : Composition cosmétique

15 Phase A

Stéarate de glycéryle et stéarate de PEG-100	2,1 %
Polysorbate 60	0,9 %
Alcool cétylique	2,6 %
Polyisobutène hydrogéné	12 %
20 Hexyldécanol	8 %
BHT	0,1 %
Conservateur	0,15 %

Phase B

25 Eau	qsp	100 %
Glycérine		3 %
Conservateur		0,55 %
Sel pentasodique d'acide éthylènediamine tétraméthylène phosphonique		0,07 %

30

Phase C

Gomme de xanthane	0,1 %
Carbomer	0,4 %

Phase D

Eau	5 %
Triéthanolamine	0,38 %

5 *Phase E*

Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)	1 %
Triéthanolamine	0,19 %

10 *Phase F*

Rétinol	0,1 %
---------	-------

La composition ci-dessus peut être préparée de la manière suivante.

- 15 Les phases A et B sont chauffées séparément sous agitation à 75°C jusqu'à parfaite solubilisation. Les phases D et E sont préparées séparément sous agitation à température ambiante. La phase A est ensuite transvasée dans la phase B sous agitation à 75°C pendant 5-10 min, puis l'ensemble est refroidi à 50°C. Les constituants de la phase C sont ensuite introduits dans le mélange des phases A et B sous agitation à 50°C, et après
- 20 homogénéisation complète, on ajoute successivement les phases D et E sous agitation. Le mélange est refroidi à température ambiante. Après réalisation d'un inertage à l'azote, la phase F est introduite en cuve sous agitation.

- 25 Cette composition peut être utilisée quotidiennement comme crème de jour pour prévenir et lutter contre les rides et raffermir la peau.

Exemple 2 : Mise en évidence de la stabilisation du rétinol

- 30 La stabilité du rétinol a été évaluée dans les trois compositions A à C ci-après :

Composition A :	Composition de l'Exemple 1 sans la phase E
Composition B :	Composition de l'Exemple 1

Composition C : Composition de l'Exemple 1 sans la phase E et avec 1% de 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (commercialisé sous la dénomination Parsol 1789 par la société GIVAUDAN) dans la phase A.

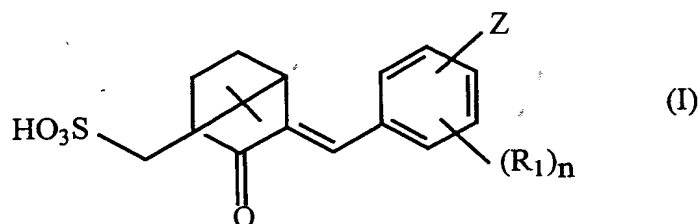
- 5 Les quantités pondérales de rétinol respectivement présentes dans les compositions A à C ci-dessus ont été déterminées, d'une part, à température ambiante, immédiatement après préparation (To) de ces compositions, et, d'autre part, après deux mois de conservation à 45°C (T2m).
- 10 Ces mesures ont été effectuées par Chromatographie Liquide Haute Pression, en utilisant comme étalon une solution de rétinol à 16 µg/ml dans le THF, préparée à partir d'un échantillon de Rétinol 10S commercialisé par la société BASF sous la forme d'une solution huileuse à 10% de rétinol.
- 15 Les résultats obtenus sont les suivants :

	To	T2m
Composition A	0,108 %	0,102 %
Composition B	0,108 %	0,097 %
Composition C	0,105 %	0,071 %

- Compte tenu de la précision de la méthode de dosage utilisée, on peut en déduire que la composition B renfermant, comme filtre UVA, l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), est aussi stable que la composition A ne contenant pas de filtre UV et nettement plus stable que la composition C renfermant un autre filtre UVA.
- 20

REVENDECATIONS

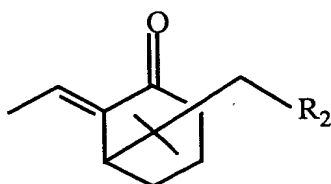
1. Composition renfermant, dans un milieu physiologiquement acceptable, du rétinol, et un composé capable de filtrer le rayonnement UVA, caractérisée en ce que ledit composé
- 5 répond à la formule (I) :



10

dans laquelle :

- Z désigne un groupement de formule :



15

- R_2 désignant $-\text{H}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$;
- n désigne 0 ou un nombre entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4 ;
- R_1 représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- les deux radicaux méthylidène camphre se trouvant sur le noyau phényle en position méta ou para l'un par rapport à l'autre,

20

dont la fonction acide sulfonique peut éventuellement être entièrement ou partiellement

neutralisée par un hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammoniaque, ou une base organique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est
5 l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) ou l'un de ses sels de métal alcalin ou alcalino-terreux, d'ammonium ou avec une base organique.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle renferme de 0,01 à 0,15% en poids de rétinol, par rapport au poids total de la composition.

10

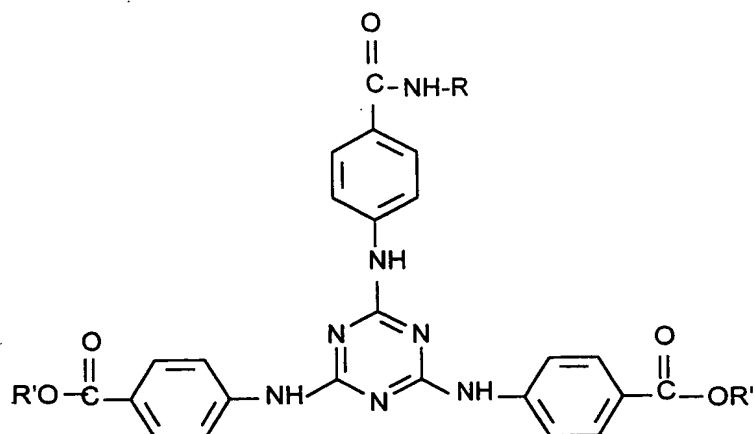
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme de 0,7 à 3% en poids de composé de formule (I), par rapport au poids total de la composition.

15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre au moins un composé capable de filtrer le rayonnement UVB et/ou au
20 moins un autre composé capable de filtrer le rayonnement UVA et/ou au moins un pigment inorganique éventuellement enrobé.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit composé capable de filtrer le rayonnement UVB est choisi parmi :

- 25 (1) les dérivés de l'acide salicylique, en particulier le salicylate d'homomenthyle et le salicylate d'octyle ;
(2) les dérivés de l'acide cinnamique, en particulier le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle ;
(3) les dérivés de β,β' -diphénylacrylate liquides, en particulier l' α -cyano- α,β' diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, ou octocrylène ;
30 (4) les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ;
(5) le 4-méthyl benzylidène camphre ;
(6) l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique ;
(7) les dérivés de 1,3,5-triazine, en particulier la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine, et le composé répondant à la formule suivante :



dans laquelle R' désigne un radical éthyl-2 hexyle et R désigne un radical tert- butyle ;

5 (8) leurs mélanges.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7 caractérisée en ce que ledit autre composé capable de filtrer le rayonnement UVA est choisi parmi :

- (1) les dérivés de benzophénone, en particulier la 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone
10 (benzophénone-3) et l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone-5-sulfonique ;
- (2) les dérivés de triazine, et en particulier la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-
phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine et le 2,2'-méthylènebis-[6-(2H benzotriazol-2-yl)4-
(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] ; et
- (3) leurs mélanges.

15

9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit pigment inorganique est choisi parmi les nanopigments d'oxyde de titane, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium éventuellement enrobés d'alumine et/ou de stéarate d'aluminium.

- 20 10. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour prévenir ou traiter les signes du vieillissement cutané intrinsèque ou photo-induit.